PCT/EP200 4 / 0 0 1

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## **PRIORITY**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 26 MAR 2004

PCT **WIPO** 

### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 09 209.9

Anmeldetag:

28. Februar 2003

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG,

Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff

nach dem BMA-Verfahren und Katalysator zu seiner Durchführung

IPC:

B 01 J, C 01 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

> München, den 23. Oktober 2003 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident Im Auftrag

> > Sycamor.



#### Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff nach dem BMA-Verfahren und Katalysator zu seiner Durchführung

#### Beschreibung:

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur

Herstellung von Cyanwasserstoff nach dem sogenannten BMAVerfahren, wobei ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 1
bis 4 C-Atomen mit Ammoniak in Gegenwart eines Platin
enthaltenden Katalysators bei 1000 bis 1350 °C umgesetzt
und Cyanwasserstoff aus dem Reaktionsgas abgetrennt wird.

Die Erfindung betrifft des weiteren einen Katalysator zur Durchführung des Verfahrens, womit Verrußungsprobleme gemindert und/oder durch eine erhöhte Katalysatoraktivität die Produktionskapazität erhöht werden kann.

Das BMA-Verfahren zu Herstellung von Cyanwasserstoff ist an sich bekannt - siehe Ullmann's Enzyklopedia of Industrial Chemistry 5<sup>th</sup>, Rev. Gd. 1987, Vol. A8, Seiten 162 - 163.

Im Bestreben die Ausbeute an Cyanwasserstoff sowie die
Standzeit der verwendeten Katalysatoren zu erhöhen, wurden unterschiedliche Katalysatorsysteme untersucht. Im
Verfahren gemäß DE-AS 10 13 636 werden Katalysatoren verwendet, die neben einem oder mehreren Platinmetallen Aluminium und/oder Magnesium in metallischer Form oder als
Nitrid enthalten. Diesem Dokument lassen sich keine Hinweise entnehmen, welche Platinmetalle miteinander kombiniert werden sollen, um irgendeinen Vorteil gegenüber der alleinigen Verwendung von Platin in Verbindung mit den genannten Unedelmetallen zu erhalten.

Im Verfahren gemäß EP 0 299 175 B1 wird ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methan, mit Ammoniak in Gegenwart einer auf einem Formkörper befindlichen Katalysatorschicht umgesetzt.

5 Die Katalysatorschicht wurde erhalten durch Imprägnieren des Formkörpers mit einer Platinionen und Aluminiumionen enthaltenden Lösung und Aufheizen unter reduzierenden Bedingungen. Obgleich durch diese Verfahren die erforderlichen Regenerationszyklen zur Wiederherstellung der vollen Katalysatoraktivität reduziert werden konnten, ist das an sich bekannte Verrußungsproblem, das zu einer Reduzierung der Katalysatoraktivität und damit Minderung der Produktionskapazität führt, nicht ausreichend behoben.

- 15 Auch in der DE-Offenlegungsschrift 19 33 240 wird das Verrußungsproblem des Katalysators beim BMA-Verfahren angesprochen. Zur Minderung der Verrußungsneigung wird ein Katalysator verwendet, der einen Überzug aus Platin, das gegebenenfalls mit bis zu 20 Mol-% eines anderen Metalls legiert sein kann, auf geglühtem Mullit als Träger verwendet wird. Um welche anderen Legierungsbestandteile es sich hierbei handeln könnte, wird nicht offenbart.
- Aus der EP 0 407 809 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung katalytisch wirksamer Beschichtungen auf der Oberfläche von Formkörpern aus Aluminiumoxid für die Cyanwasserstoffherstellung nach dem BMA-Verfahren bekannt. Zur Beschichtung wird eine Suspension, welche teilchenförmiges elementares Platinmetall und teilchenförmiges elementares Aluminium im Atomverhältnis Pt zu Al von 0,001 bis 1 enthält, verwendet. Die Suspension, Trägerflüssigkeit sind vorzugsweise organische Lösungsmittel, kann zusätzlich Haftoxide oder Vorstufen hierfür, wie Poly(organoalkoxysiloxane), enthalten. Die

katalytisch wirksame Beschichtung enthält außer dem Platinmetall Aluminium und/oder daraus gebildetes Aluminiumnitrid. Auch Verbindungen, wie sie durch die Wechselwirkung der genannten Stoffe mit den im Verfahren eingesetzten Reaktanden gebildet werden können, darunter auch Pt-Al-Legierungen, können anwesend sein. Obgleich außer Platin auch andere Platinmetalle, darunter Palladium, und Gemische von Platinmetallen einsetzbar sind, lässt sich diesem Dokument kein spezifischer Vorteil für eine bestimmte Stoffkombination entnehmen. Neben dem mindestens einen Platinmetall und Aluminium kann die Suspension zusätzlich ein oder mehrere andere katalytisch wirksame Metalle oder zu diesen Metallen reduzierbare Metallverbindungen enthalten. Als katalytisch wirksam wird hierbei auch Kupfer genannt. Eine Anregung, weshalb und in welcher Menge ein Fachmann Kupfer zur Modifizierung von Platin einsetzen sollte, um gegenüber Platin allein einen Vorteil zu erzielen, lässt sich diesem Dokument nicht entnehmen.

20

5

10

15

Das zuvor genannte EP-Patent lehrt zwar, wie Beschichtungen unterschiedlicher Schichtdicke auf einem Formkörper erzeugt werden können, gibt aber keine Anregung, durch welche Maßnahme das Verrußungsproblem gemindert und/oder die Katalysatoraktivität und damit die erreichbare Produktionskapazität erhöht werden könnte.

Der Mechanismus der Pt<sup>+</sup> vermittelten C-N-Verknüpfung wurde von Schwarz und Mitarbeitern am Beispiel der HCN-Synthese 30 aus Methan und Ammoniak untersucht – J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 10614 bis 10625. Aus dieser Untersuchung folgt, dass Pt<sup>+</sup> gegenüber anderen Übergangsmetallkationen, darunter Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, Rh<sup>+</sup>, W<sup>+</sup>, Os<sup>+</sup>, Ir<sup>+</sup> und Au<sup>+</sup>, eine Sonderstellung bezüglich der Fähigkeit, Methan zu aktivieren und die C-N-Verknüpfung zu vermitteln, einnimmt. Im Gegensatz zu Platin ist Gold nicht in der Lage, Methan zu aktivieren, also den ersten Schrift einer Carbenbildung (AuCH $^{2+}$ ) zu vollziehen. Andererseits kann ein auf andere Weise gewonnenes AuCH $^{2+}$  mit Ammoniak unter Bildung von  $CH_2NH_2^+$  reagieren und in der Folge Cyanwasserstoff bilden. Das Verrußungsproblem wird in dieser Untersuchung nicht angesprochen.

10 Auch wenn das Verrußungsproblem des Katalysators im BMA-Verfahren unter Verwendung eines Katalysators beispielsweise gemäß EP 0 299 174 B1 oder EP 0 407 809 B1 gemindert werden konnte, kommt es im Dauerbetrieb dennoch zu einer gewissen Rußbildung auf der Katalysatoroberfläche 15 - in der Praxis befindet sich der Katalysator auf der Innenseite von Kontaktrohren, beispielsweise aus Aluminiumoxid. Die Rußbildung - der Begriff Ruß schließt nachfolgend alle kohlenstoffhaltigen Abscheidungen auf dem Katalysator ein - führt zu Ausbeuteverlusten und macht 20 daher gewisse Gegenmaßnahmen erforderlich. Zur Reduzierung der Rußbildung oder um einer bereits aufgetretenen Desaktivierung durch Rußbildung zu begegnen, kann beispielsweise das Einsatzmolverhältnis von Ammoniak zu Methan stärker erhöht oder der Reaktor periodisch nur mit Ammoniak betrieben werden. Diese Gegenmaßnahmen führen allerdings dazu, dass eine größere Menge Ammoniak aus dem Reaktionsgas abgetrennt werden muss, wodurch der Prozessaufwand steigt. Gemäß einer weiteren Alternative zur Minderung des Rußproblems können die Kontaktrohre 30 periodisch mechanisch gereinigt werden, was aber zeitaufwendig ist und daher zu einer Minderung der Anlagenverfügbarkeit und somit Kapazität führt.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff nach dem BMA-Verfahren zur Verfügung zu stellen. Die Verbesserung richtet sich einerseits darauf, die 5 Verrußungsneigung des Katalysators zu vermindern und damit die Anlagenkapazität zu erhöhen. Alternativ oder ergänzend hierzu kann sich die Verrußungsneigung des im neuen Verfahren zu verwendenden Katalysators zwar im üblichen Rahmen bewegen, wenn gleichzeitig der Katalysator eine erhöhte Aktivität aufweist, so dass wiederum eine Steigerung der Kapazität einer Anlage erreicht wird.

Die genannten Aufgaben sowie weitere Aufgaben, wie sie sich aus der nachfolgenden Beschreibung herleiten, lassen sich dadurch lösen, dass ein Platinkatalysator verwendet wird, der in bestimmter Weise mit weiteren Elementen dotiert ist.

Gefunden wurde ein Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff nach dem sogenannten BMA-Verfahren, wobei 20 ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen mit Ammoniak in Gegenwart eines Platin enthaltenden Katalysators bei 1000 bis 1350°C umgesetzt und Cyanwasserstoff aus dem gebildeten Reaktionsgas abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Platin des 25 Katalysators mit mindestens einem Element aus der Reihe Kupfer, Silber, Gold, Palladium und Wolfram dotiert ist, wobei die Cu- und Pd-Menge bis zu 30 Mol-%, bezogen auf Pt, beträgt.

30 Die Unteransprüche des Verfahrens richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen desselben.

Wie aus dem zuvor gewürdigten Stand der Technik hervorgeht, wurden zwar Palladium und Kupfer als Bestandteile eines platinhaltigen Katalysators für das BMA-Verfahren genannt, nicht jedoch, in welcher Menge diese Elemente eingesetzt und was durch ihren Einsatz bezweckt werden sollte. Im 5 erfindungsgemäßen Verfahren werden Kupfer und Palladium in einer Menge bis zu 30 Mol-%, bezogen auf Platin, eingesetzt. In nicht vorhersehbarer Weise konnten durch eine Dotierung von Platin mit Palladium, dessen 10 Einsatzmenge vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Pt beträgt, sowohl die Rußbildung gemindert als auch die katalytische Aktivität gesteigert werden. Durch eine Dotierung von Platin mit Kupfer lässt sich die Verrußungsneigung reduzieren, im Hinblick auf die Katalysatoraktivität ist es jedoch zweckmäßig, die 15 Einsatzmenge an Kupfer auf etwa 10 Mol-%, bezogen auf Platin, zu begrenzen.

Zum Zwecke der Reduzierung der Verrußungsneigung und/oder
20 der Erhöhung der Katalysatoraktivität werden die Elemente
Gold, Silber und Wolfram vorzugsweise in einer Menge im
Bereich von 0,01 bis 50 Mol-%, insbesondere 0,1 bis 30 Mol%, bezogen auf Platin, zur Dotierung eingestzt.

25 Bezüglich der Reduzierung der Verrußungsneigung nimmt Silber eine herausragende Stellung ein. Wie sich aus den Beispielen ergibt, kann bei einer Dotierung von Platin mit 10 Mol-% Silber die Rußablagerung um bis zu 65 % reduziert werden.

30

Die Verrußungsneigung eines mit Gold dotierten

Platinkatalysators entspricht bei geringer Golddotierung
etwa jener des reinen Platinkatalysators, mit zunehmendem

25

30

Goldgehalt nimmt die Verrußungsneigung dagegen ab.

Andererseits zeichnet sich Gold als Dotierungselement in unerwarteter Weise dadurch aus, dass die Katalysatoraktivität signifikant zunimmt. Durch die

5 Verwendung eines beispielsweise mit 10 Mol-% Gold, bezogen auf Platin, dotierten Katalysators kann somit die Anlagenleistung gesteigert werden, obgleich die Rußbildung nicht oder nicht nennenswert vermindert ist. Das Ergebnis der Dotierung mit Gold ist insbesondere deshalb

10 überraschend, weil, wie die zuvor gewürdigten Untersuchungen von Schwarz et al. zeigen, Gold allein Methan nicht zu aktivieren vermag.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des
erfindungsgemäßen Verfahrens enthält der Katalysator
zusätzlich Aluminium oder Magnesium in elementarer oder
nitridischer Form, insbesondere Aluminiumnitrid.

Üblicherweise befindet sich der Katalysator als Beschichtung auf einem Trägermaterial aus einem oxid- oder nitridkeramischen Material, insbesondere Aluminiumoxid. Bei dem Trägermaterial handelt es sich in der Praxis um keramische Rohre, welche von außen beheizt werden und in deren Innenraum die Umsetzung stattfindet. Um eine ausreichende Haftfestigkeit der Katalysatorbeschichtung auf dem Trägermaterial zu gewährleisten, ist es zweckmäßig, wenn die Katalysatorschicht mittels eines oder mehrere oxidischer oder silikatischer Haftmittel auf dem Trägermaterial fixiert ist. Eine besonders bevorzugte, vorbekannte Ausführungsform für eine Beschichtungszusammensetzung, welche auch geeignete Vorstufen für Haftoxide enthält, lehrt das EP-Patent 0 407 809 B1, dessen Offenbarung in die vorliegende Beschreibung voll einbezogen wird. Aus den in der EP 0 407 809 B1

10

genannten Zusammensetzungen lassen sich die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatorschichten gewinnen, indem ein Teil des Platins durch ein oder mehrere erfindungsgemäße Dotierungselemente ersetzt, oder bei gleicher Pt-Menge zusätzlich ein Dotierungselement eingesetzt wird.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das BMA-Verfahren in Gegenwart einer auf einem Formkörper aus im wesentlichen Aluminiumoxid angeordneten

- Katalysatorbeschichtung durchgeführt. Die Katalysatorbeschichtung ist erhältlich durch Aufbringen einer Suspension auf den Formkörper, wobei die Suspension neben teilchenförmigem elementaren Platin teilchenförmiges Aluminium oder Aluminiumnitrid und mindestens ein
- Dotierungselement aus der Reihe Kupfer, Silber, Gold, Wolfram und Palladium oder einer Verbindung dieser Elemente und eine Vorstufe eines oxidischen oder silikatischen Haftmittels in einer vorzugsweise organischen Trägerflüssigkeit enthält. Das Atomverhältnis Platin zu

  Aluminium liegt im Bereich von 0.01 bis 10 und das
  - Aluminium liegt im Bereich von 0,01 bis 10 und das Molverhältnis Platin zu Dotierungselement(en) beträgt mindestens 1 zu 0,001 und bevorzugt 1 zu 0,01 bis 1 zu 0,2. Nach dem Beschichten der Formkörper mit einer derartigen Suspension, die zusätzlich Hilfsmittel zur Einstellung des rheologischen Verhaltens enthalten kann, wird die Beschichtung in den katalytisch aktiven Zustand überführt, indem in Gegenwart von Ammoniak oder Stickstoff, also unter reduzierenden Bedingungen, auf 1000 bis 1350 °C aufgeheizt wird.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf den erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysator, der dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Dotierungselement aus Reihe Kupfer, Silber, Gold, Wolfram und Palladium enthält, wobei der Gehalt an Pd und Cu bis 20 Mol-%, bezogen auf Pt, beträgt. Weitere Bestandteile des Katalysators sind Aluminiumnitrid und/oder eine Platin-Aluminium-Legierung, wobei diese Komponenten bei der Katalysatorherstellung zur Anwendung gelangen können, oder sich aus Platin und Aluminium unter den Bedingungen des BMA-Verfahrens in situ bilden.

Ein bevorzugter Katalysator liegt in Form einer auf einem
Formkörper aus einem oxid- der nitridkeramischen Material
angeordneten Katalysatorbeschichtung, welche mittels eines
oxidischen oder silikatischen Haftmittels an dem Formkörper
fest haftet. Der Katalysator bzw. die
Katalysatorbeschichtung lassen sich in an sich bekannter
Weise herstellen, wobei das erfindungsgemäße
Mengenverhältnis an Platin und Dotierungselement(en) zur
Anwendung gelangt.

Die Vorteile der Erfindung bestehen im Wesentlichen darin, dass durch die erfindungsgemäße Auswahl eines oder mehrerer Dotierungselemente das Problem der Rußbildung im BMA-Verfahren reduziert werden konnte. Gemäß bevorzugter Ausführungsformen, insbesondere also einer Dotierung von Platin mit Gold, zum Teil auch einer Dotierung von Platin mit Palladium, konnte zudem die Katalysatoraktivität signifikant erhöht werden. Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen ist es möglich geworden, dass die Verfügbarkeit einer BMA-Produktionsanlage verlängert und damit die Produktionskapazität erhöht werden konnte.

30

20

25

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert.

#### Beispiele:

#### Allgemeines:

Die Katalysatormetalle aus der Reihe Pt, Cu, Ag, Au, Pd und W wurden in einen Lack (=Beschichtungssuspension), in welchem Platin ganz oder teilweise durch zu untersuchende Metalle ersetzt wurde, eingearbeitet. Die Zusammensetzung des Lacks entsprach im wesentlichen jener des Beispiels 6 der EP 0 407 809 Bl. Der Lack für die Referenzbeispiele bestand aus:

7 g Platin

10,0 g Al-Pulver ( $d_{50}$  etwa 11  $\mu$ m)

einzelnen Beispielen zu entnehmen.

3,5 g Phenylethylpolysiloxan (Oligomeres)

· 0,3 g pyrogene Kieselsäure (Aerosil® 300, Degussa)

10,0 g Poly(methyl/butyl)methacrylat als 40 %ige Mischung

15 in Toluol

20

40 ml Toluol

Von dem oben angegebenen Lack werden soviel in das Rohr eingebracht, dass sich nach Trocknung (i. W. Toluol-Verlust) ca. 1 g getrocknete Katalysatorpaste gleichmäßig auf die innere Oberfläche des unten angegebenen Rohres befindet.

Beschichtet wurden jeweils 5 Rohre (Länge 40 cm, d<sub>1</sub> 8 mm).

Nach dem Aktivieren des Katalysators durch Aufheizen unter N<sub>2</sub> bei 1300°C wurde ein Methan/Ammoniak-Einsatzgemisch bei 1300°C (Innentemperatur Ofen) 5 h durch die in einem Laborreaktor angeordneten Rohre geleitet. Das Reaktionsgasgemisch wurde selektiv aus jedem Rohr analysiert. Um bei praktikabler Versuchsdauer die Verrußung untersuchen zu können, wurde das Einsatzmolverhältnis gegenüber dem Standard (ca. 10 Mol-% NH<sub>3</sub>-Überschuss) auf 0,7 mol/h NH<sub>3</sub> und 1,0 mol/h CH<sub>4</sub> eingestellt. Die Rußbildung wurde gravimetrisch bestimmt. Abänderungen sind den

Der Laborofen war jeweils mit 5 Rohren bestückt, wobei zu Vergleichszwecken ein Rohr eine Beschichtung mit der Basisrezeptur Platin enthielt (interner Standard). Die Zufuhr des Gasgemisches (NH3+CH4) war in allen Rohren identisch. Die Befeuerung aller Rohre war auf Grund der Ofenkonstruktion gleichmäßig.

#### Beispiele 1 bis 5

Untersucht wurden zu Vergleichszwecken die Katalysatorelemente Pt, Ag, Cu, Au, W und Pd jeweils allein. In der Basisrezeptur wurde Pt durch die anderen Elemente ausgetauscht. Der nachfolgenden Tabelle lassen sich Mittelwerte der Gewichtszunahme (= Verrußung) der Rohre entnehmen.

15

5

BspNr.	Katalysatorelement	Gewichtszunahme (mg)	
1 .	Pt .	. 150	
2	Pđ	250	
3	Cu	1100	
4	Ag	3400	
5	Au	3100	
6	W	2050	

Die Eignung dieser Metalle zur HCN-Bildung nimmt etwa in der gleichen Reihenfolge ab, wie die Verrußungsneigung zunimmt.

20

#### Beispiele 7 bis 12

Untersucht wurden Katalysatorbeschichtungen, in welchen Platin das primäre Katalysatormetall war und gegenüber der

allgemeinen Rezeptur 10 Mol-% Pt durch des genannten Dotierungselements ersetzt wurden. Das Referenzmuster enthielt nur Pt, also kein Dotierungselement.

Die Ergebnisse eines 1. Testlaufs sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Nach dem 1. Testlauf wurden die Rohre in bekannter Weise mechanisch von Rußanhaftungen befreit. Danach wurde der 2. Testlauf durchgeführt.

		Gewichtszunahme (mg)	
Beispiel	Dotierungselement	1. Testlauf	2. Testlauf
7	Referenz (Pt)	550	150
8 ·	Cu	600	90
9	Ag	440	20
10	Au	640	50
11	W	330	40
12	Pd	370	70

Während im ersten Testlauf die Rußbildung relativ stark ausgeprägt war, zeigt der zweite Testlauf die Reduzierung der Rußbildung durch die erfindungsgemäße Dotierung noch deutlicher.

Zusätzlich zur gebildeten Rußmenge wurde zu Beginn des 1. Testlaufs, also vor Beeinträchtigung der Katalysatoroberfläche durch eine Verrußung, die Produktgaszusammensetzung analysiert.

Die in der folgenden Tabelle angegebene Volumenkonzentration an HCN im Reaktionsgas ist, da die Betriebsbedingungen konstant waren und stets eine Referenzprobe mitlief, als Maß für die Katalysatoraktivität

15 zu nennen.

10

Beispiel Nr.	Dotierungselement	Volumen-% HCN im Reaktionsgas
7	Referenz (Pt)	15,1
8	Cu	13,8
9	Ag	14,9
10	Au	17,0
11	W	14,0
12.	Pd	16,3

#### Beispiele 13 bis 16

5

In die eingangs genannte Rezeptur wurden zusätzlich Dotierungselemente eingesetzt, der Pt-Gehalt blieb unverändert.

Unter sonst üblichen Bedingungen wurde die Testung durchgeführt. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Beispiel Nr.	Dotierungselement; Einsatzmenge (Mol-% bezogen auf Pt)	Gewichtszunahme (mg)
13	Referenz (Pt)	280
14	Ag; 10 %	100
15	Cu; 10 %	200
16	Au; 10 %	290

10

#### Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff nach dem sogenannten BMA-Verfahren, wobei ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen mit Ammoniak in Gegenwart eines Platin enthaltenden Katalysators bei 1000 bis 1350°C umgesetzt und Cyanwasserstoff aus dem gebildeten Reaktionsgas abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Platin des Katalysators mit mindestens einem
- dass das Platin des Katalysators mit mindestens einem Element aus der Reihe Kupfer, Silber, Gold, Palladium und Wolfram dotiert ist, wobei die Cu- und Pd-Menge bis zu 30 Mol-%, bezogen auf Pt, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- dass Platin mit 0,01 bis 50 Mol-%, insbesondere 0,1 30 Mol-% eines Elements aus der Reihe Silber, Gold und Wolfram dotiert ist.
  - Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
- dass der Katalysator zusätzlich Aluminium oder Magnesium in elementarer oder nitridischer Form, insbesondere Aluminiumnitrid, enthält.
  - 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
- 25 dass der Katalysator als Beschichtung auf einem Trägermaterial aus einem oxid- oder nitridkeramischen Materials, insbesondere Aluminiumoxid, angeordnet ist.
  - 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
- dass der Katalysator als Hauptbestandteile Platin, Gold und/oder Silber und Aluminiumnitrid und/oder eine Platin-Aluminium-Legierung enthält und mittels eines oxidischen oder silikatischen Haftmittels als

10

15

20

30

35

Beschichtung auf Formkörper, insbesondere als Innenbeschichtung von Reaktionsrohren aus im wesentlichen Aluminiumoxid, angeordnet ist.

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart einer auf einem Formkörper aus im wesentlichen Aluminiumoxid angeordneten Katalysatorbeschichtung durchführt, wobei die Katalysatorbeschichtung erhältlich ist durch Aufbringen einer Suspension, enthaltend teilchenförmiges elementares Platin, teilchenförmiges Aluminium oder Aluminiumnitrid, teilchenförmiges Dotierungsmittel aus der Reihe Kupfer, Silber, Gold, Wolfram und Palladium oder einer Verbindung dieser Elemente und eine Vorstufe eines oxidischen oder silikatischen Haftmittels in einer Trägerflüssigkeit, wobei das Atomverhältnis Pt zu Al 0,01 bis 10 beträgt und das Molverhältnis Pt zu Dotierungselement(en) mindestens 1 zu 0,001 bis und bevorzugt 1 zu 0,01 bis 1 zu 1 beträgt, auf den Formkörper, Abdampfen der Trägerflüssigkeit und Überführen des so beschichteten Formkörpers in den katalytisch aktiven Zustand, indem man in Gegenwart von Ammoniak oder Stickstoff auf 1000 bis 1350 °C aufheizt.
- 7. Katalysator geeignet zur Durchführung des BMA-Verfahrens zu Herstellung von Cyanwasserstoff, enthaltend Platin und mindestens ein Dotierungselement aus der Reihe Kupfer, Silber, Gold, Wolfram und Palladium, wobei der Gehalt an Pd und Cu bis 20 Mol-% bezogen auf Pt beträgt, und Aluminiumnitrid und/oder eine Platin-Aluminium-Legierung.
- 8. Katalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Katalysator in Form einer mittels eines oxidischen oder silikatischen Haftmittels festhaftenden Beschichtung auf einem Formkörper aus einem oxid-,

carbonid- oder nitridkeramischen Material, insbesondere aus Aluminiumoxid, befindet.

#### Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff nach dem BMA-Verfahren und Katalysator zu seiner Durchführung

Die Erfindung betrifft eine Verbesserung des BMA-Verfahrens zur Herstellung von Cyanwasserstoff aus Methan und Ammoniak in Gegenwart eines Platin enthaltenden Katalysators.

Das Verrußungsproblem und damit die Aktivitätsminderung der Katalysatoren lässt sich mindern, beziehungsweise die Aktivität sich erhöhen, indem der Katalysator mit einem Element aus der Reihe Cu, Ag, Au, Pd und W dotiert ist. Bevorzugt liegt die Dotierung im Bereich von 0,01 bis 20 Mol-% Dotierungselement, bezogen auf Pt.